

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. März 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/020804 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 9/04, B29C
35/04, 44/34 // C08L 33/24

GEYER, Werner [DE/DE]; Schlossgartenstrasse 4, 64367
Mühltal (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08569

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. August 2002 (01.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 41 757.8 29. August 2001 (29.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee,
64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEIN, Peter
[DE/DE]; Waldstrasse 48e, 64319 Darmstadt (DE).
SEIBERT, Hermann [DE/DE]; Trippstädter Strasse 8,
67663 Kaiserslautern (DE). MAIER, Leonard [DE/DE];
Leipziger Ring 425, 63110 Rodgau (DE). ZIMMER-
MANN, Rainer [DE/DE]; Bickenbacher Strasse 21,
64342 Seeheim-Jugenheim (DE). HEBERER, Wilfried
[DE/DE]; Am Morsberg 1, 64385 Reichelsheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMETHACRYLIMIDE FOAMS

(54) Bezeichnung: VERBESSERTES ZUR HERSTELLUNG VON POLYMETHARYLIMIDSCHÄUMEN

(57) Abstract: The invention relates to an improved method for producing foamed material, especially poly(meth)acrylimide foams, which are foamed from polymer plates produced according to the casting method. The two-step method consists of a pre-heating step and at least one foaming step. The product obtained has a significantly smaller compressive strain, measured according to DIN 53425(ASMD 621), than prior art products.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen, insbesondere Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen, die aus nach dem Gußverfahren hergestellten Polymerisatplatten geschäumt werden. Das zweistufige Verfahren besteht aus einem Vorwärmeschritt und eine deutlich geringere Stauchung, gemessen nach DIN 53425(ASMD 621), als die Produkte des Standes der Technik auf.



WO 03/020804 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMETHACRYLIMIDSCHÄUMEN

GEBIET DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen, insbesondere Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen, die aus nach dem Gußverfahren hergestellten Polymerisatplatten geschäumt werden. Das zweistufige Verfahren besteht aus einem Vorwärmeschritt und einem oder mehreren Schäumsschritten.

STAND DER TECHNIK

Polymethacrylimid-Schaumstoffe sind seit langer Zeit bekannt und finden wegen ihren ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und ihres geringen Gewichts eine breite Anwendung, insbesondere bei der Herstellung von Schichtwerkstoffen, Laminaten, Composites oder Schaumstoffverbundkörpern. Hierbei werden häufig Prepregs mit Kernwerkstoffen aus Polymethacrylimid verbunden.

Beispielsweise werden sie im Flugzeugbau, im Schiffsbau aber auch im Automobilbau eingesetzt. Für viele dieser zahlreichen Anwendungen müssen sie technischen Anforderungen genügen, die in gesetzlichen Vorschriften und einer Reihe anderer Regelwerke niedergelegt sind.

Die vorliegende Erfindung erstreckt sich auf das Gebiet der nach dem Gußverfahren hergestellten Polymerblöcke und daraus hergestellten Polymethacrylimid-Schaumstoffe. Hierbei werden die Monomere Methacrylsäure und Methacrylnitril zwischen zwei planparallelen Platten – meist Glasplatten – verfüllt. Nach der Polymerisation werden die erhaltenen Polymerplatten in einem weiteren, getrennten Verfahrensschritt aufgeschäumt.

Das in der Herstellungstechnik relevante Verfahren beruht auf der Schäumung in einem Heißluftofen, was im Folgenden als Heißluftverfahren bezeichnet werden soll. Die Polymerisatplatten werden hängend in einen Umluftofen hineingefahren, durch diesen mit einem selbstlaufenden Zugsystem hindurchtransportiert und am Ende als Schaumplatten herausgefahren. Die Strecke, die die Platten im Ofen zurücklegen, wird im Folgenden als L bezeichnet. Die Schäumzeit ist also durch die Länge L des Ofens und die im gesamten Ofen konstante Fahrgeschwindigkeit V des Transportsystems definiert. Der Durchsatz des Ofens hängt neben seiner Länge L und der Fahrgeschwindigkeit V des Transportsystems außerdem noch von dem zeitlichen Abstand t und damit auch geometrischen Abstand a der Platten ab, mit dem diese in den Ofen hineingefahren werden. Da die Platten sich während des Schäumprozesses stark verwerfen, muß der Abstand a größer sein als b/π , damit die Platten sich während der Schäumung nicht berühren und dadurch beschädigt werden können. Als b wird die Länge der Seite bezeichnet, an der die Platte aufgehängt ist und die die Platte hat, wenn sie geschäumt ist. Der Inhalt dieser Veröffentlichung beschränkt sich auf den Verfahrensschritt der Schäumung.

DE 3 630 960 beschreibt ein weiteres Verfahren zur Schäumung der oben genannten Copolymerplatten aus Methacrylsäure und Methacrylnitril. Hierbei werden die Platten mit Hilfe eines Mikrowellenfeldes zum Schäumen gebracht weshalb dieses im Folgenden als Mikrowellenverfahren bezeichnet wird. Hierbei muß beachtet werden, daß die zu schäumende Platte oder zumindest ihre Oberfläche vorher bis oder über den Erweichungspunkt des Materials erhitzt werden muß. Da unter diesen Bedingungen naturgemäß auch die Schäumung des durch die äußerliche Erwärmung erweichten Materials einsetzt, ist der Schäumprozeß allein durch den Einfluß eines Mikrowellenfeldes nicht steuerbar, sondern muß von einem begleitenden Heizen von außen mitgesteuert werden. Es wird also zu dem normalen einstufigen Heißluftverfahren ein Mikrowellenfeld hinzugeschaltet um die Schäumung zu beschleunigen. Das Mikrowellenverfahren hat sich jedoch als zu kompliziert und daher nicht praxisrelevant erwiesen und findet bis heute keine Anwendung.

WO90/2621 beschreibt einen Schaum aus Methacrylsäure und Methacrylnitril, wobei Acrylamid als Comonomer verhindert, das bei der Polymerisation vorzeitig Niederschläge entstehen. Der gebildete Schaum ist sehr gleichmäßig, das Produkt weist keine internen Spannungen auf.

DE 197 17 483 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylimid-Schaumstoffen, die mit 1-5 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung, MgO versetzt sind. Man erhält Schäume mit deutlich verbesserten thermomechanischen Eigenschaften.

DE 196 06 530 beschreibt den Zusatz eines Flammsschutzes mittels Polymethacrylimid-Schaumstoffen.

AUFGABE

Um ROHACELL für bestehende Anwendungsfelder attraktiver zu machen, ist es notwendig, seine Materialeigenschaften zu optimieren. Freiwerdende Reaktionswärme während der Schäumung führt zu einem Temperaturgradienten in der schäumenden Platte und daher auch zu einer vom Ort abhängigen Dichte in der Platte. Dies hat zur Folge, daß die mechanischen Kenndaten einer Schaumplatte ebenfalls vom Ort der Probenentnahme abhängen, da die Dichte bekanntermaßen starken Einfluß auf mechanische Eigenschaften wie beispielsweise Druckfestigkeit oder auch Kriechverhalten hat. Die freiwerdende Reaktionswärme kann bei der Herstellung niedriger Dichten zu Rißbildung und damit zur Zerstörung des Materials führen. Es wurde nun gefunden, dass sich die oben genannten Nachteile durch das gefundene Verfahren vermeiden lassen. Dazu soll durch eine damit verbundene Erhöhung des Durchsatzes eine effizientere Herstellung gewährleistet werden.

LÖSUNG

Überraschenderweise ist die Lösung der oben beschriebenen Aufgabe durch eine Teilung des Heißluftverfahrens in zwei getrennte Heißluftprozesse möglich. Anstelle von zwei Heißluftprozessen können auch drei oder mehr Prozesse kombiniert werden. Im ersten Heißluftprozeß wird die zu schäumende Platte in einem Heißluftofen unterhalb der eigentlichen Schäumtemperatur des Materials vorgewärmt. Die lineare Regression des Temperaturanstiegs in Abhängigkeit von der Zeit ergibt eine mittlere lineare Heizrate von $0,001 - 10 \text{ K/min}$, bevorzugt $0,01 - 5 \text{ K/min}$ und besonders bevorzugt $0,1 - 1 \text{ K/min}$.

Die lineare Regression des Temperaturanstiegs wird auch als Temperaturrampe bezeichnet. Die heiße Platte wird aus dem Vorwärmofen in den eigentlichen Schäumheißluftofen hineingefahren. Der Schäumheißluftofen hat dabei die zur Schäumung notwendige Temperatur, die über der Vorwärmtemperatur liegt. Der Schäumheißluftofen kann auch aus einem zweiten Ofenteil des Vorwärmofens bestehen. Das Temperaturprofil, welches die Platte bei der Schäumung erfährt, ist durch die graue Linie in Figur 1 wiedergegeben. Die hohe Viskosität in dem niedrigeren Temperaturbereich der Vorwärmung erzwingt dabei eine übersättigte Lösung des Treibgases in dem Polymerisat. Die normalerweise während der Schäumung störende freiwerdende Reaktionswärme verteilt sich beim Vorwärmen gleichmäßig in der Polymerisatplatte. Erst beim Erwärmen des Materials auf die Schäumtemperatur tritt Phasentrennung von Polymermatrix und Treibmittel ein und führt zur Expansion der Polymerisatplatte.

Das Vorwärmen kann hierbei in Form einer Temperaturrampe oder einer konstanten Vorwärmtemperatur erfolgen. Figur 1 zeigt beispielhaft für den Fall einer konstanten Vorwärmtemperatur den Unterschied des bisherigen Verfahrens (schwarze Linie, einstufiges Heißluftverfahren) zu dem neuen Verfahren (graue Linie, zweistufiges Heißluftverfahren).

Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens:

Bei bestimmten Formulierungen weisen PMI Schäume ein mangelhaftes Kriechverhalten auf, wenn sie in einem einstufigen Verfahrensschritt geschäumt werden. Dies macht eine Verarbeitung solcher Schäume als Kernwerkstoff nur bedingt möglich. Mit Hilfe des zweistufigen Heißluftverfahrens kann die Stauchung nach DIN 53425 (ASTMD621) bis auf 1/10 reduziert werden.

Weiterhin kann bei bestimmten Formulierungen bei Anwendung des einstufigen Heißluftverfahrens zur Herstellung niedriger Dichten Rißbildung in den Schaumblöcken auftreten, was zu Ausschußware führt. Als Ausschußware sind hierbei Schaumblöcke zu sehen, die infolge nicht perfekter Schäumung Risse aufweisen und daher nicht für Anwendungen nutzbar sind. Risse dürfen nicht auftreten. So heißt z.B. 40 % Ausschuß, daß von 100 hergestellten Schaumblöcken 40 infolge von nicht perfekter Schäumung und/oder Rißbildung aussortiert und entsorgt werden müssen. Mit Hilfe des zweistufigen Heißluftverfahrens kann der Ausschuß mehr als halbiert werden.

Weil die eigentliche Schäumzeit durch ein vorgeschaltetes Vorwärmen reduziert werden kann, kann die Fahrgeschwindigkeit V des Transportsystems im Ofen bei einem zweistufigen Heißluftverfahren erhöht werden, was eine steigernde Auswirkung auf den Durchsatz hat. Figur 1 verdeutlicht beispielhaft diese Verkürzung der Schäumzeit durch das Vorwärmen der Polymerisate, ohne diesen Effekt auf die dort dargestellten Parameter einzuschränken: die Schäumzeit wird in diesem Beispiel auf $2/3$ der ursprünglichen Schäumzeit verkürzt.

Wird die gleichmäßig vorgewärmte Polymerisatplatte auf die Schäumtemperatur weiter erwärmt, wird sowohl kein Temperaturgradient in der Platte durch eine exotherme Reaktion hervorgerufen als wird auch der Temperaturgradient durch den Temperatursprung auf die Schäumtemperatur selbst kleiner. Je größer dieser Temperatursprung ist, den die Polymerisatplatte mit dem Eintritt in den Schäumprozeß erfährt, um so größer ist der dadurch verursachte Temperaturgradient, der in der Platte erzeugt wird.

Es liegt auf der Hand, daß erstens aufgrund der thermischen Ausdehnung und zweitens aufgrund des durch den Temperaturgradienten verursacht vom Ort abhängigen, zeitverschobenen Beginnen des Schäumens Spannungsdifferenzen und Treibmitteldruckunterschiede in dem Material auftreten. In dem in Figur 1 dargestellten Beispiel beträgt der Temperatursprung, den die Polymerisatplatte mit Eintritt in den Schäumprozeß erfährt, für den Fall des einstufigen Heißluftverfahrens 175 K (schwarze Linie), für den Fall des zweistufigen Heißluftverfahrens nur 40 K (graue Linie).

Durch eine geeignete (Temperaturrampe) läßt sich ein Temperatursprung auch ganz vermeiden. Dies hat letztendlich eine deutliche Folge auf die Homogenität der Schaumplatte: die eingangs beschriebene Verwerfung der Platten kann unterdrückt werden, so dass die Bedingung $a > b/\pi$ nicht mehr eingehalten werden muß. Dies verkürzt die eingangs eingeführte Taktzeit t und hat damit durch die Erhöhung des Durchsatzes neben der erhöhten Wertschöpfung bei gleicher Ofenkonstruktion auch einen ökologischen Nutzen.

BEISPIELE

Vergleichsbeispiel 1:

Zu einem Gemisch aus 5700 g Methacrylsäure, 4380 g Methacrylnitril und 31 g Allylmethacrylat wurden als Treibmittel 330 g Isopropanol und 100 g Formamid zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 4 g tert.-Butylperpivalat, 3,2 g tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 10 g tert.-Butylperbenzoat, 10,3 g Cumylperneodecanoat, 22 g Magnesiumoxid, 15 g Trennmittel (PAT 1037) und 0,07 g Hydrochinon hinzugefügt.

Diese Mischung wurde 68 h bei 40°C und in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50x50 cm und einer 18,5 mm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 32 h einem von 32°C bis 115°C reichenden Temperaturprogramm unterworfen.

Die darauffolgende Schäumung im Heißluftverfahren erfolgte 2h25min bei 205°C, wobei eine starke Verwerfung der Platte während der Schäumung beobachtet werden konnte. Die Platte krümmte sich im unvollständig geschäumten Zustand an einer Stelle so stark zusammen, daß sich die beiden gegenüberliegenden Seiten, die senkrecht zur der Seite der Aufhängung sind, an einer Stelle berührten. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 235 kg/m³ auf. Die Stauchung nach DIN 53425 (ASTM D621) betrug bei 180°C und einer Belastung von 0,35 MPa nach 2 h mehr als 18%.

Beispiel 1:

Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben. Das angewendete Heißluftverfahren war jedoch zweistufig: Es wurde 2 h bei 140°C vorgewärmt und anschließend 2h75min bei 205°C geschäumt. Es wurde eine nur vernachlässigbare Verwerfung der schäumenden Platte beobachtet. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 238 kg/m³ auf. Die Stauchung nach DIN 53425 (ASTM D621) betrug bei 180°C und einer Belastung von 0,35 MPa nach 2 h 12,7%.

Beispiel 2:

Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben. Das angewendete Heißluftverfahren war jedoch zweistufig: Es wurde 2 h bei 150°C vorgewärmt und anschließend 2h25min bei 210°C geschäumt. Es wurde eine nur vernachlässigbare Verwerfung beobachtet, die noch schwächer war, als in Beispiel 1.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 203 kg/m^3 auf. Die Stauchung nach DIN 53425 (ASTM D621) betrug bei 180°C und einer Belastung von $0,35 \text{ MPa}$ nach 2 h 4,6%.

Beispiel 3:

Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben. Das angewendete Heißluftverfahren war jedoch zweistufig: Es wurde 2 h bei 160°C vorgewärmt und anschließend 2h25min bei 215°C geschäumt. Es wurde eine nur vernachlässigbare Verwerfung beobachtet, die noch schwächer war, als in Beispiel 2. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 208 kg/m^3 auf. Die Stauchung nach DIN 53425 (ASTM D621) betrug bei 180°C und einer Belastung von $0,35 \text{ MPa}$ nach 2 h 2,9%.

Beispiel 4:

Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben. Das angewendete Heißluftverfahren war jedoch zweistufig: Es wurde 2 h bei 160°C vorgewärmt und anschließend 2h25min bei 220°C geschäumt. Es wurde eine nur vernachlässigbare Verwerfung beobachtet, die ähnlich war, wie in Beispiel 3. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 168 kg/m^3 auf. Die Stauchung nach DIN 53425 (ASTM D621) betrug bei 180°C und einer Belastung von $0,35 \text{ MPa}$ nach 2 h 1,3%.

Beispiel 5:

Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben. Das angewendete Heißluftverfahren war jedoch zweistufig: Es wurde 2 h bei 170°C vorgewärmt und anschließend 2h25min bei 215°C geschäumt. Es wurde keine Verwerfung beobachtet. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 199 kg/m³ auf. Die Stauchung nach DIN 53425 (ASTM D621) betrug bei 180°C und einer Belastung von 0,35 MPa nach 2 h 3,5%.

Beispiel 6:

Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben. Das angewendete Heißluftverfahren war jedoch zweistufig: Es wurde 1h25min bei 180°C vorgewärmt und anschließend 2h25min bei 210°C geschäumt. Es wurde keine Verwerfung beobachtet. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 218 kg/m³ auf. Die Stauchung nach DIN 53425 (ASTM D621) betrug bei 180°C und einer Belastung von 0,35 MPa nach 2 h 1,6%.

Das Vergleichsbeispiel 1 und die Beispiele 1 bis 6 zeigen deutlich, daß durch das Vorwärmen das Kriechverhalten verbessert wird. Trotz niedrigerer Dichten beobachtet man unter gleichen Messbedingungen eine geringerer Stauchung. Dagegen ist dem Fachmann bekannt, daß bei einer Erniedrigung der Dichte eines Hartschaums seine mechanischen Eigenschaften schlechter, d.h. sein Kriechmodul unter gleichen Messbedingungen kleiner und damit die Stauchung größer wird.

Vergleichsbeispiel 2:

Zu einem Gemisch aus 610 kg Methacrylsäure, 390 kg Methacrylnitril wurden als Treibmittel 42 kg Isopropanol und 47 kg Formamid zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 0,4 kg tert.-Butylperpivalat, 0,4 kg tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 0,7 kg tert.-Butylperbenzoat, 1,03 kg Cumylperneodecanoat, 2,2 kg Zinkoxid, 1,5 kg Trennmittel (PAT 1037) und 0,075 kg Hydrochinon hinzugefügt.

Diese Mischung wurde 116 h bei 33°C in Kammern polymerisiert, die aus zwei Glasplatten der Größe 100*200cm und einer 30 mm dicken Randabdichtung gebildet waren. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 40 h einem von 35°C bis 130°C reichenden Temperaturprogramm unterworfen.

Die darauffolgende Schäumung im Heißluftverfahren erfolgte 2h30min bei 200°C, wobei eine starke Verwerfung der Platten während der Schäumung beobachtet werden konnte. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 31 kg/m³ auf. Allerdings mußten 40% des so hergestellten Schaumstoffs aufgrund von Rißbildung als Ausschußware verworfen werden.

Beispiel 7:

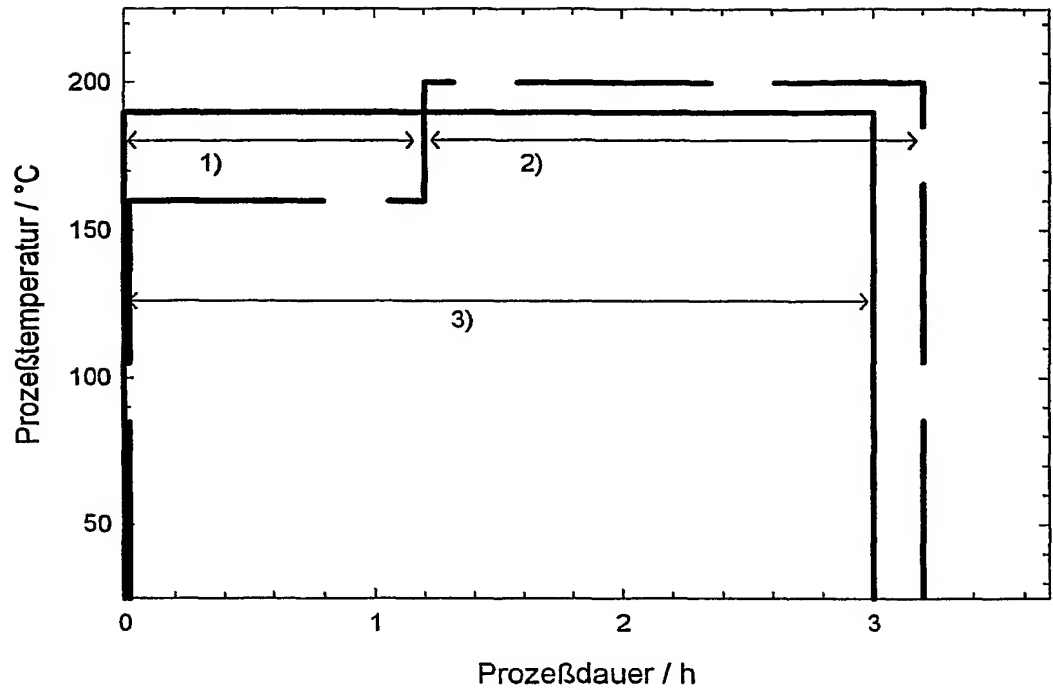
Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 2 beschrieben. Das angewendete Heißluftverfahren war jedoch zweistufig: Es wurde 1,5 h bei 160°C vorgewärmt und anschließend 2min30min bei 205°C geschäumt. Es wurde keine Verwerfung der Platten während des Schäumens beobachtet. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 32 kg/m³ auf. Die Rißbildung und der damit verbundene Materialverlust durch Ausschußware konnte auf 5% reduziert werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von blockförmigen oder plattenförmigen Polymethacrylimidschaumstoffen durch Copolymerisation von Methacrylsäure und Methacrylnitril sowie ggf. weiterer copolymerisierbarer Monomeren und Additive in Gegenwart von radikalbildenden Initiatoren, Nachpolymerisation und Zyklisierung des Copolymerisats zum Polyimid und Umwandlung in einen Schaumstoff,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Schäumung in einem zweistufigen Verfahrensschritt durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der erste Verfahrensschritt ein Vorwärmen des zu schäumenden Polymerisats beinhaltet, während im zweiten Verfahrensschritt die Schäumung des Materials stattfindet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Vorwärmen in einem Heißluftofen und das darauffolgende Schäumen in einem zweiten Heißluftofen oder Heißluftofenabschnitt durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, worin die beiden für das zweistufige Verfahren verwendeten Heißluftöfen oder Heißluftofenabschnitte unterschiedliche Temperaturen aufweisen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin der für das Vorwärmen verwendete Heißluftofen eine geringere, aber zeitlich konstante Temperatur aufweist, als der für die Schäumung verwendete Heißluftofen oder Heißluftofenabschnitt.
6. Verfahren nach Anspruch 4, worin der für das Vorwärmen verwendete Heißluftofen eine geringere, über die Zeit hinweg jedoch ansteigende Temperatur aufweist als der für die Schäumung verwendete Heißluftofen oder Heißluftofenabschnitt und wobei die Temperatur in dem für das Vorwärmen verwendeten Heißluftofen am Ende des Heizzyklus wieder gleich der Temperatur in dem für die Schäumung verwendeten Heißluftofen oder Heißluftofenabschnitt sein kann.
7. Verfahren nach Anspruch 6, worin die für die Temperaturrampe verwendete Heizrate zwischen 0,001 K/min und 10 K/min liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, worin die für die Temperaturrampe verwendete Heizrate zwischen 0,01 K/min und 5 K/min liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 6, worin die für die Temperaturrampe verwendete Heizrate zwischen 0,1 K/min und 1 K/min liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 6, worin für die mittlere lineare Temperaturerhöhung verschiedene, miteinander kombinierte Heizraten verwendet werden können.

11. Verfahren nach Anspruch 6, worin die Endtemperatur der Temperaturrampe höher sein kann als die zur Schäumung notwendige Temperatur, die im für die Schäumung verwendeten Heißluftofen vorliegt.
12. Geschäumte Blöcke oder Platten aus Polymethacrylimid, erhältlich nach einem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6.
13. Verwendung der geschäumten Blöcke oder Platten nach Anspruch 12 als Bauteile in Sandwichkonstruktionen.



Figur 1:

- 1) Vorwärmzeit
- 2) Schäumzeit mit Vorwärmen
- 3) Schäumzeit ohne Vorwärmen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J9/04 B29C35/04 B29C44/34 //C08L33/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 36 30 930 A (ROEHM GMBH) 24 March 1988 (1988-03-24) cited in the application	1, 2, 12, 13
Y	the whole document	3-11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 212 (M-1250), 19 May 1992 (1992-05-19) & JP 04 037529 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 7 February 1992 (1992-02-07) abstract	3-11
A	WO 00 63280 A (KRIEG MANFRED ; RAU NORBERT (DE); GEYER WERNER (DE); ROEHM GMBH (DE) 26 October 2000 (2000-10-26) claims	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 January 2003

Date of mailing of the international search report

21/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08569

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3630930	A	24-03-1988	DE 3630930 A1	24-03-1988
			DE 3762324 D1	23-05-1990
			EP 0259706 A2	16-03-1988
			JP 63074629 A	05-04-1988
			US 4740530 A	26-04-1988
JP 04037529	A	07-02-1992	NONE	
WO 0063280	A	26-10-2000	DE 19917987 A1	26-10-2000
			AU 4400200 A	02-11-2000
			WO 0063280 A1	26-10-2000
			EP 1175458 A1	30-01-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08569

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J9/04 B29C35/04 B29C44/34 //C08L33/24		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B29C C08J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 36 30 930 A (ROEHM GMBH) 24. März 1988 (1988-03-24) in der Anmeldung erwähnt	1,2,12, 13
Y	das ganze Dokument	3-11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 212 (M-1250), 19. Mai 1992 (1992-05-19) & JP 04 037529 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 7. Februar 1992 (1992-02-07) Zusammenfassung	3-11
A	WO 00 63280 A (KRIEG MANFRED ;RAU NORBERT (DE); GEYER WERNER (DE); ROEHM GMBH (DE) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) Ansprüche	1-13
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. Januar 2003		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 21/01/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Oudot, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08569

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3630930	A	24-03-1988	DE 3630930 A1	24-03-1988
			DE 3762324 D1	23-05-1990
			EP 0259706 A2	16-03-1988
			JP 63074629 A	05-04-1988
			US 4740530 A	26-04-1988
JP 04037529	A	07-02-1992	KEINE	
WO 0063280	A	26-10-2000	DE 19917987 A1	26-10-2000
			AU 4400200 A	02-11-2000
			WO 0063280 A1	26-10-2000
			EP 1175458 A1	30-01-2002